

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-077305

(43)Date of publication of application : 24.03.1998

(51)Int.Cl.

C08C 19/06

C08F 8/08

(21)Application number : 09-021085

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 20.01.1997

(72)Inventor : TAKAI HIDEYUKI

(30)Priority

Priority number : 08201331 Priority date : 11.07.1996 Priority country : JP

(54) EPOXYDIZED POLYENE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject polyene, excellent in compatibility with other resins including an epoxy resin without deteriorating various physical properties and useful for a coating material, etc., by containing a prescribed amount of epoxy group or the epoxy group with hydroxyl group.

SOLUTION: This epoxidized polyene is made so as to show 15.5-20.0% total integrated value of peak intensities in the range of 1-6ppm by a ¹H-NMR chromatogram due to hydrogen on a carbon atom to which the epoxy group is added and on a carbon atom to which hydroxyl group is added based on the total integrated value of proton signals. Further, e.g. it is preferable to use a polybutadiene as a raw material, especially that having 50% 1,4-bonds in double bonds thereof and 500-50000 average molecular weight in internal structure thereof, and an epoxidizing agent such as a peracetic acid, etc., for the epoxidization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-77305

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月24日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|---------------|--------|
| C 0 8 C 19/06 | MGD | | C 0 8 C 19/06 | MGD |
| C 0 8 F 8/08 | | | C 0 8 F 8/08 | |

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 9 頁)

| | | | |
|--------------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平9-21085 | (71) 出願人 | 000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地 |
| (22) 出願日 | 平成9年(1997) 1月20日 | (72) 発明者 | 高井 英行 広島県大竹市玖波4-4-1 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平8-201331 | (74) 代理人 | 弁理士 三浦 良和 |
| (32) 優先日 | 平8(1996) 7月11日 | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

(54) 【発明の名称】 エポキシ化ポリエン

(57) 【要約】

【課題】 エポキシ樹脂などの他の樹脂と混合して使用する場合に、優れた相溶性を発揮し、基体の樹脂自体が持つ各種物性を低下させないエポキシ化ポリエンを提供すること。

【解決手段】 エポキシ基およびエポキシ基と水酸基を持つエポキシ化ポリエンの分子鎖中の炭素上の¹H-NMRのクロマトグラムにおける1~6ppmの範囲のピーク強度における積分値の合計が、全プロトンシグナル積分値の15.5~20.0%の範囲のエポキシ化ポリエン。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ基またはエポキシ基と水酸基を持つエポキシ化ポリエンにおいて、エポキシ基の付加している炭素上および水酸基の付加している炭素上の水素の¹H-NMRのクロマトグラムにおける1～6ppmの範囲のピーク強度における積分値の合計が、全プロトンシグナル積分値の15.5～20.0%であることを特徴とするエポキシ化ポリエン。

【請求項2】 ポリブタジエン、ポリイソブレンまたは分子中にブタジエン構造もしくはイソブレン構造を有する化合物の共重合体のエポキシ化物であることを特徴とする請求項1記載のエポキシ化ポリエン。

【請求項3】 ポリブタジエンのエポキシ化物であって、分子量が500～50,000であることを特徴とする請求項2記載のエポキシ化ポリエン。

【請求項4】 エポキシ化ポリエンの原料ポリエンの内部構造が、二重結合中1,4-結合が50%以上であることを特徴とする請求項1または2記載のエポキシ化ポリエン。

【請求項5】 有機過酸を使用してエポキシ化したことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のエポキシ化ポリエン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エポキシ化ポリエンに関し、さらに詳しくは、分子鎖中に一定量のエポキシ基またはエポキシ基と水酸基とを有し、エポキシ樹脂を含む他の樹脂との相溶性に優れたエポキシ化ポリエンに関する。本発明に係るエポキシ化ポリエンは、塗料類、接着剤、光硬化樹脂、樹脂の改質剤などとして有用である。

【0002】

【従来の技術】エポキシ化ポリブタジエンやエポキシ化ポリイソブレンなどのエポキシ化ポリエンは、他の樹脂の改質剤や接着剤、塗料などに多用されている。エポキシ化ポリエンの単独使用では製品が耐候性や耐熱性に劣る場合があるため、単独での使用は少なく、エポキシ化ポリエンは他の樹脂と混合または反応させて使用されることが多い。

【0003】エポキシ化ポリエンの内エポキシ化ポリブタジエンはフェノール系樹脂との相溶性が良いため、フェノール系樹脂との混合使用が多い。例えば、特開昭54-57592号公報、特開昭60-65013号公報、特開昭60-86134号公報などには、フェノール樹脂と混合して可撓性付与剤、成形性改良剤として使用される例が記載されている。さらに、特開平2-92916号公報、特開平3-66769号公報には、塗料用フェノール系樹脂に混合して使用されている例が記載されている。

【0004】また、エポキシ化ポリブタジエンは、ビス

フェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂と混合して使用される例も多い。例えば、特開昭62-4755号公報には缶用塗料としての使用例が、特開昭62-129363号公報には水性塗料としての使用例が記載されている。尚、エポキシ化ポリエンとビスフェノールA型のエポキシ樹脂とは相溶性が悪いため、両者を混合使用する場合は、一般に、両者を溶剤中で混合し反応させて使用する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし上記公報は、エポキシ化ポリブタジエン等のエポキシ化ポリエンを他の樹脂と混合使用する場合は、エポキシ化前のポリブタジエンのヨウ素価、数平均分子量、内部構造、分子の末端基、およびエポキシ化ポリブタジエンの数平均分子量、エポキシ基の数などが特定の範囲にあるものが好適であるとする。しかし、本発明者らの実験によると、上記条件だけでは相溶性の点で不十分であった。一方、他のエポキシ樹脂との相溶性を向上させるためにエポキシ化度を高める方法もあるが、高エポキシ化物は不安定で実用上の問題がある。

【0006】本発明の目的は、エポキシ樹脂などの他の樹脂（基体樹脂）と混合して使用する場合に、優れた相溶性を発揮し、基体樹脂自体が持つ各種物性を低下させないエポキシ化ポリエンを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、他のエポキシ樹脂との相溶性に優れたエポキシ化ポリエンを提供すべく、現在市販されている分子量、内部構造、末端官能基の違いによる十数種類の液状ポリブタジエンを入手し、種々のポリブタジエンのエポキシ化の検討を行い、他の樹脂との相溶性につき検討した。その結果、オキシラン酸素濃度が同じでも、水酸基末端を有するエポキシ化ポリブタジエンは、水素末端を有するエポキシ化ポリブタジエンより、エポキシ樹脂との相溶性に優れたことを見出し、これを基に本発明を完成するに至った。以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】すなわち、本発明は、エポキシ基またはエポキシ基と水酸基を持つエポキシ化ポリエンにおいて、エポキシ基の付加している炭素上および水酸基の付加している炭素上の水素の¹H-NMRのクロマトグラムにおける1～6ppmの範囲のピーク強度における積分値の合計が、全プロトンシグナル積分値の15.5～20.0%であることを特徴とするエポキシ化ポリエンを提供するものである。また、ポリブタジエン、ポリイソブレンまたは分子中にブタジエン構造もしくはイソブレン構造を有する化合物の共重合体のエポキシ化物であることを特徴とする前記エポキシ化ポリエンを提供するものである。また、ポリブタジエンのエポキシ化物であって、分子量が500～50,000であることを特徴とする前記エポキシ化ポリエンを提供するものである。更

に、エポキシ化ポリエンの原料ポリエンの内部構造が、二重結合中 1, 4-結合が 50%以上であることを特徴とする前記エポキシ化ポリエンを提供するものである。加えて、有機過酸を使用してエポキシ化したことを特徴とする前記エポキシ化ポリエンを提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】

〔発明の実施の形態〕本発明のエポキシ化ポリエンとは、ポリブタジエン、ポリイソブレンまたはブタジエン構造もしくはイソブレン構造を有する化合物の共重合体をエポキシ化したものをいう。具体的には、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイソブレンの他、ブタジエン構造を有する共重合ポリエンのエポキシ化物、イソブレン構造を有する共重合ポリエンのエポキシ化物などが例示できる。

【0010】エポキシ化ポリエンがエポキシ化ポリブタジエンである場合には、原料たるポリブタジエンの数平均分子量は、500~50,000であることが好ましく、より好ましくは 1,000~5,000である。分子量が 50,000を越えると、エポキシ化により液状とならず作業性に劣るからである。その一方、分子量が 500を下回ると、可撓性付与剤としての効果が低くなる場合がある。原料たるポリブタジエンの内部構造は、二重結合中 50%以上が 1, 4-結合であることが好ましい。1, 2-二重結合は、エポキシ化され難いので好ましくない。その一方、1, 4-結合のものは、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂と良好な相溶性を示す点で好ましい。ポリブタジエンの構造は、シス型でもトランス型でもよいが、ポリブタジエンの末端基は、水素または水酸基であることが好ましい。

【0011】エポキシ化ポリエンが、エポキシ化ポリイソブレン、ブタジエン構造を有する共重合ポリエンのエポキシ化物、イソブレン構造を有する共重合ポリエンのエポキシ化物のいずれの場合であっても、エポキシ化ポリブタジエンの場合と同様に原料たるポリエンの内部構造は、二重結合中 50%以上が 1, 4-結合であることが好ましい。1, 2-二重結合では、エポキシ化され難いからである。また、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂と良好な相溶性を示す点でも好ましい。なお、ポリイソブレンの構造は、シス型でもトランス型でもよいが、ポリイソブレンの末端基は、水素または水酸基であるものが好ましい。

【0012】上記のポリエンをエポキシ化するには、従来公知の方法によることができる。すなわち、(1)原料のポリエンに、エポキシ化剤を加えて加熱する方法、または(2)原料のポリエンに、反応系でエポキシ化剤となり得る化合物を組合わせて加え、加熱する方法などが挙げられる。

【0013】(1)の「エポキシ化剤」としては、過酢

酸、過ギ酸、過安息香酸、トリフルオロ過酢酸、過プロピオン酸などの有機過酸類、過酸化水素、 α -ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイドなどの有機ヒドロパーオキサイド類などが挙げられる。有機過酸は、実質的に水分を含まないものが好ましい。オキシラン酸素濃度を高めることができるからである。これらの中で特に好ましいのは過酢酸である。工業的に安価に入手でき、かつ安定度も高いからである。エポキシ化剤の使用量には厳密な規制がなく、エポキシ化剤、所望するエポキシ化度、用いるポリエンに応じて適宜選択することができる。(2)の「反応系でエポキシ化剤となり得る化合物」としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸と過酸化水素との組合わせが挙げられる。

【0014】エポキシ化の際には触媒を用いることができる。エポキシ化剤として有機過酸を使用する場合は、炭酸ソーダなどのアルカリや硫酸などの酸を触媒として用い得ることができる。また、エポキシ化剤にヒドロパーオキサイド類を使用する場合は、過酸化水素に対しタングステン酸と苛性ソーダの混合物や有機酸を、また α -ブチルヒドロパーオキサイドに対しモリブデンヘキサカルボニルを触媒として使用することができる。

【0015】エポキシ化反応には、原料粘度の低下、エポキシ化剤の希釈による安定化などを目的として不活性溶媒を使用することができる。例えば、エポキシ化剤が過酢酸の場合は、ベンゼン、キシレンなどの芳香族化合物、エーテル類、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。特に好ましい溶媒は、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、ベンゼン、酢酸エチル、四塩化炭素、クロロホルムである。

【0016】エポキシ化の反応温度は、エポキシ化剤に応じて適宜選択することができる。エポキシ化剤に過酢酸を使用する場合は、反応温度は 20~80℃であることが好ましく、特に好ましくは 30~60℃である。20℃を下回ると、反応速度が小さく実用的でない。その一方、80℃を越えると過酸化物の自己分解が著しくなり好ましくないからである。エポキシ化剤にヒドロパーオキサイドの 1 種である α -ヒドロパーオキサイド/モリブデン二酸化物ジアセチルアセトナート系を使用する場合には、反応温度は 20~150℃が好ましい。過酢酸の場合と同様に、20℃を下回ると反応速度が小さくなり、150℃を越えるとエポキシ化剤の自己分解が著しくなるからである。なお、反応圧力は、大気圧下で十分であるが、やや減圧またはやや加圧にすることもできる。

【0017】ポリエンに対するエポキシ化剤の仕込みモル比は、目的とするエポキシ化度に応じて適宜選択することができる。本発明では、ポリエンが有する不飽和基 1 モルに対しエポキシ化剤を 1~2 モル加えるのが好ましい。この範囲で目的とするエポキシ化ができるからで

10

20

30

40

50

あり、2モルを越えても経済性が悪く、副反応生じる場合があり好ましくないからである。より具体的にはエポキシ化剤に過酢酸を使用する場合は、1～1.5モルであることが好ましい。

【0018】エポキシ化剤の滴下終了後の熟成時間は、反応速度によって適宜選択できるが、通常1～5時間程度である。熟成時間が1時間未満の場合には、二重結合の転化率が低く実用的でない。その一方5時間を越えても、例えば過酸化剤として過酢酸を用いた場合にはエポキシ化物と酢酸の付加反応が増大し、収率の低下や製品

粘度の上昇を招き好ましくない。

【0019】得られたエポキシ化ポリエンは、公知の適当な方法、例えば貧溶媒で沈殿させる方法、重合体を熱水中に攪拌下に投入し溶媒を蒸留除去する方法、直接脱溶媒法などで単離することができる。

【0020】本発明のエポキシ化ポリエンは、分子中にエポキシ基またはエポキシ基と水酸基を有することを要する。分子鎖中に付加した水酸基は、ポリエン由来のものであり、ポリエンをエポキシ化する過程で生成したものであってもよい。

【0021】本発明のエポキシ化ポリエンは、水酸基の付加している炭素上およびエポキシ基の付加している炭素上の水素の¹H-NMRのクロマトグラムにおける1～6ppmの範囲のピーク強度における積分値の合計(B)が、全プロトンシグナル積分値(A)の15.5～20.0%であることが好ましく、特に好ましくは17.0～20.0%である。(A)に対する(B)の割合が20.0%を越える場合は、製品の安定性が低く実用性に劣るため好ましくない。その一方、15.5%未満のエポキシ化ポリエンは、他のエポキシ樹脂に対する*

*相溶性が低い。すなわち、極性官能基である水酸基およびエポキシ基またはエポキシ基が一定量以上の場合には、他のエポキシ樹脂との相溶性が向上する。また、本発明のエポキシ化ポリエンは、オキシラン酸素濃度が同値であっても、水酸基末端を有するエポキシ化ポリブタジエンの方が水素末端を有するものより、他のエポキシ樹脂との相溶性に優れる。

【0022】本発明における積分値の算出は、以下に従った。

(1) エポキシ化ポリエンは、一般に表-1に示す濃度位置に各官能基のピークが現われる。従って、¹H-NMRのクロマトグラムによる全プロトンシグナル積分値(A)は、下記範囲の積分値の総計を100%として算出した。

(2) 水酸基の付加している炭素上およびエポキシ基の付加している炭素上の水素の¹H-NMRのクロマトグラムにおける1～6ppmの範囲のピーク強度における積分値の合計(B)は、b、f、gのピーク強度の積分値の和とした。

(3) 1,4-二重結合が50%以上のポリブタジエンは、1,4-二重結合が優先的にエポキシ化され、1,2-二重結合はほとんどエポキシ化されないため、「6,1,2-ビニル二重結合がエポキシ化された炭素の水素(e)」のピークは、(B)の積分値の計算に入れない。

(4) 水酸基を持つ炭素に付加した水素の積分値は、「3,水酸基のついた炭素に付いている水素(b)」のピークの積分値とした。

【0023】

【表1】

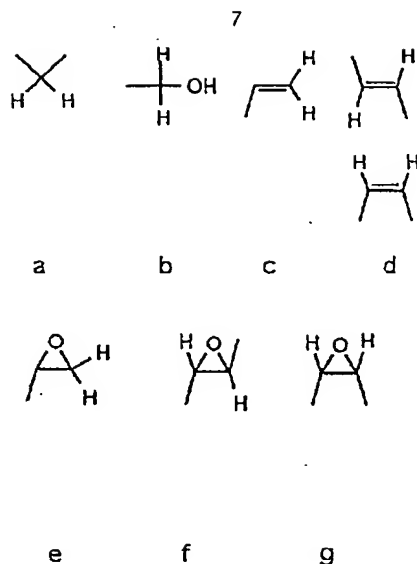
表-1

| | 官 能 基 | 具体例 | 濃度(ppm) |
|---|----------------------------|-----|---------|
| 1 | 1,4-二重結合の水素 | d | 5.2～5.8 |
| 2 | 1,2-二重結合の水素 | c | 4.8～5.2 |
| 3 | 水酸基のついた炭素に付いている水素 | b | 3.1～4.8 |
| 4 | 1,4-シス二重結合がエポキシ化された炭素の水素 | g | 2.8～3.1 |
| 5 | 1,4-トランス二重結合がエポキシ化された炭素の水素 | f | 2.5～2.8 |
| 6 | 1,2-ビニル二重結合がエポキシ化された炭素の水素 | e | 2.0～2.4 |
| 7 | それ以外の水素 | a | 1.0～2.4 |

【注】*1 エポキシ化ポリブタジエンの構造は、下記のa～gに分類される。

【0024】

【化1】



【0025】本発明のエポキシ化ポリエンは、他のエポキシ樹脂などとの相溶性に優れ、これら基材樹脂の物性を向上させ、その用途を拡大させる。本発明に係るエポキシ化ポリエンと相溶性のよい樹脂の例としては、従来公知のもの、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールF型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂などが例示できる。本発明に係るエポキシ化ポリエンは、電着塗料、水性塗料など塗料類、接着剤、光硬化性樹脂、積層板、樹脂改質の添加剤として有用である。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下に記載の例において、オキシラン酸素濃度は、ASTM-D1652法（臭化水素酸法）によって分析したものであり、エポキシ化ポリエンについての¹H-NMRの測定は、日本電子製JNM-EX270によった。

【0027】＜エポキシ化ポリブタジエンの合成例＞

【実施例1】攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた容量500mlの4つ口フラスコに、数平均分子量1600、二重結合中1,4-結合が96%以上で水素末端を有するポリブタジエン（日本ゼオン（株）製：polyoil-110）200gと、溶媒として酢酸エチル100gを仕込み混合した。フラスコ内温を40℃に昇温し、攪拌しながらこれに濃度29.0%の過酢酸酢酸エチル溶液583gを、滴下ロートを用いて約3時間で滴下しエポキシ化反応を行ない、さらに40℃の温度で1時間熟成させた。熟成終了後、ポリブタジエンの2重量倍の水で3回水洗を行い、過酢酸から由来する酢酸を除去した。さらに、減圧濃縮を行い、酢酸エチルや少量

含まれる水などの揮発成分を除去した。得られた反応生成物は、オキシラン酸素濃度10.6%のエポキシ化ポリブタジエンであった。このものの諸物性値を、表-2に示す。また¹H-NMRチャートを図1に示す。

【0028】【実施例2】原料として数平均分子量が2800、二重結合中1,4-結合が81%、1,2-結合が19%で、水酸基末端を有するポリブタジエン（出光石油化学（株）製：R-45HT）を使用し、濃度29.0%の過酢酸酢酸エチル溶液の仕込み量を414gとした他は、実施例1と同様の手法でエポキシ化を行ない、オキシラン酸素濃度8.3%のエポキシ化ポリブタジエンを得た。このものの諸物性値を、表-2に示す。また¹H-NMRチャートを図2に示す。

【0029】【実施例3】原料として数平均分子量2000、二重結合中1,4-結合が79%、1,2-結合が21%で水酸基末端を有するポリブタジエン（出光石油化学（株）製：R-15HT）を使用し、濃度29.0%の過酢酸酢酸エチル溶液の仕込み量を518gとした他は、実施例1と同様の手法でエポキシ化を行ない、オキシラン酸素濃度7.1%のエポキシ化ポリブタジエンを得た。このものの諸物性値を、表-2に示す。また¹H-NMRチャートを図3に示す。

【0030】【実施例4】濃度29.0%の過酢酸酢酸エチル溶液の仕込み量を518gとした他は、実施例1と同様の手法でエポキシ化を行ない、オキシラン酸素濃度9.1%のエポキシ化ポリブタジエンを得た。このものの諸物性値を、表-2に示す。また¹H-NMRチャートを図4に示す。

【0031】【実施例5】温度計、攪拌機及び還流冷却器を備えた内容積1000mlの4つ口丸底フラスコに実施例1で用いたポリブタジエン250g、溶媒として酢酸エチル125g、酢酸180gと95%硫酸10.4gを採り混合した。これを50℃に加温した。ここに純度60%の過酸化水素水340gを滴下ロートを用いて約3時間で滴下反応させ、更に反応温度50℃で3時間熟成した。熟成終了後、反応液の2重量倍の水で3回水洗し、過酢酸から由来する酢酸や硫酸を除去した。さらに、減圧濃縮を行い酢酸エチルや少量含まれる水などの揮発成分を除去した。得られた反応生成物は、オキシラン酸素濃度8.5%のエポキシ化ポリブタジエンであった。このものの諸物性値を表-2に示す。

【0032】【実施例6】温度計、攪拌機及び還流冷却器を備えた内容積1000mlの4つ口丸底フラスコに実施例2で使用したポリブタジエン250g、溶媒として酢酸エチル125g、酢酸150g、95%硫酸8.7gを採り混合した。これに純度60%の過酸化水素水283gを滴下ロートを用いて約3時間で滴下反応させ、更に反応温度50℃で3時間熟成した。熟成終了後、反応液の2重量倍の水で4回水洗し、過酢酸から由来する酢酸を除去した。さらに、減圧濃縮を行い酢酸エ

チルや少量含まれる水などの揮発成分を除去した。得られた反応生成物は、オキシラン酸素濃度7.3%のエポキシ化ポリブタジエンであった。このものの諸物性値を表-2に示す。

【0033】[比較例1] 実施例1に記載の例において、濃度29.0%の過酢酸酢酸エチル溶液の仕込み量を390gとした他は、同例におけると同様の手法でエポキシ化を行ない、オキシラン酸素濃度8.2%のエポキシ化ポリブタジエンを得た。このものの諸物性値を、*

表-2

| 原料PB** | OX-O ₂ (%)** | a** | b | c | d | e | f | g | x** |
|-----------|-------------------------|------|-----|-----|------|------|-----|------|------|
| 実施例1の原料PB | — | 67.2 | — | 0.9 | 32.8 | — | — | — | — |
| 実施例1 | 10.6 | 67.5 | 0.5 | 0.5 | 12.5 | (**) | 4.4 | 14.6 | 19.5 |
| 実施例2の原料PB | — | 62.2 | 2.2 | 6.7 | 28.9 | — | — | — | — |
| 実施例2 | 8.3 | 63.1 | 2.1 | 6.8 | 14.4 | (**) | 8.5 | 5.1 | 15.7 |
| 実施例3の原料PB | — | 62.3 | 3.9 | 7.0 | 26.8 | — | — | — | — |
| 実施例3 | 7.1 | 61.0 | 5.0 | 6.6 | 15.4 | — | 7.0 | 5.0 | 17.0 |
| 実施例4 | 9.1 | 65.3 | 0.8 | 1.3 | 17.6 | — | 4.0 | 11.0 | 15.8 |
| 実施例5 | 8.5 | 64.9 | 1.8 | 0.8 | 18.4 | — | 3.6 | 10.5 | 15.9 |
| 実施例6 | 7.3 | 62.2 | 4.1 | 6.7 | 14.9 | — | 7.3 | 4.8 | 16.2 |
| 比較例1 | 8.2 | 66.2 | 0.0 | 0.9 | 18.9 | — | 4.1 | 9.9 | 14.0 |
| 比較例2 | 6.8 | 66.5 | 0.0 | 0.9 | 20.5 | — | 3.7 | 7.4 | 11.1 |

〔注〕

*2 PBは、ポリブタジエンを意味する。

*3 OX-O₂は、オキシラン酸素を意味する。

*4 a, b, c, d, e, f, gは、先に示したエポキシ化ポリブタジエンの構造式に対応する。

*5 x = b + f + g {水酸基とエポキシ基(極性のある官能基)の積分値の比の総計(%)}

*6 実施例1および実施例2は、1, 2-二重結合のエポキシ基(e)のピークの位置が、表-1の7(a)のピークと完全に分離しないためと、1, 2-二重結合の¹H-NMRの積分値がほとんど変化していないことから、1, 2-二重結合は、ほとんどエポキシ化されていないものと考え、水酸基との比率を計算する際に使用しなかった。

【0036】<エポキシ化ポリブタジエンの評価試験> 実施例1~4、比較例1~2で得られた6種のエポキシ化ポリブタジエンにつき、エポキシ樹脂との相溶性試験を行った。

【0037】1. 原料樹脂

(1)エポキシ化ポリブタジエン：実施例1~4、比較例1~2で得られた6種のエポキシ化ポリブタジエン

(2)エポキシ樹脂：ビスフェノールA型のエポコート1009(油化シェル社製)、アラルダイトAER-5009(アサヒチバ製)、クレゾールノボラック型のアラルダイトECN-1273

【0038】2. 相溶性の試験方法

原料樹脂、溶剤(ブチルカルビトール)およびエポキシ樹脂を、重量比で50:50:140の割合で混合し、

*表-2に示す。

【0034】[比較例2] 実施例1に記載の例において、濃度29.0%の過酢酸酢酸エチル溶液の仕込み量を296gとした他は、同例におけると同様の手法でエポキシ化を行ない、オキシラン酸素濃度6.8%のエポキシ化ポリブタジエンを得た。このものの諸物性値を、表-2に示す。

【0035】

〔表2〕

この混合物をガラス板に塗布し、常温で乾燥させ、一週間後外観を目視観察し判定した。評価は、[○]を透明なもの、[×]を白濁または白いもやがかかっているものとした。評価結果を表-3に示す。

【0039】

〔表3〕

表-3

| 樹脂 番号 | エビコート 1009 | アラルダイト AER-5009 | アラルダイト ECN-1273 |
|----------|---------------|--------------------|--------------------|
| 実施例1 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例2 | ○ | ○ | × |
| 実施例3 | ○ | ○ | × |
| 実施例4 | ○ | ○ | × |
| 比較例1 | × | × | × |
| 比較例2 | × | × | × |

【0040】（結果）表-2および表-3より、 $x = b + f + g$ （水酸基とエポキシ基（極性のある官能基）の積分値の比）の総計が15.5%より高い実施例のエポキシ化ポリブタジエンは、ガラス板に塗布して形成した塗布膜が透明であり、エポキシ樹脂との相溶性に優れていた。

【0041】

【発明の効果】本発明は、次のような特別に有利な効果*

*を奏し、その産業上に利用価値は極めて大である。

1. 本発明に係るエポキシ化ポリエンは、一定量の水酸基とエポキシ基またはエポキシ基を含有するので、エポキシ樹脂との相溶性に優れている。

2. 従来は、エポキシ樹脂との相溶性を向上させるために高エポキシ化ポリエンを使用していたが、製品にした時に不安定で使用の際に問題であった。これに対し、本発明に係るエポキシ化ポリエンは、製品にした時に安定で使用の際に問題になることがない。

10 【図面の簡単な説明】

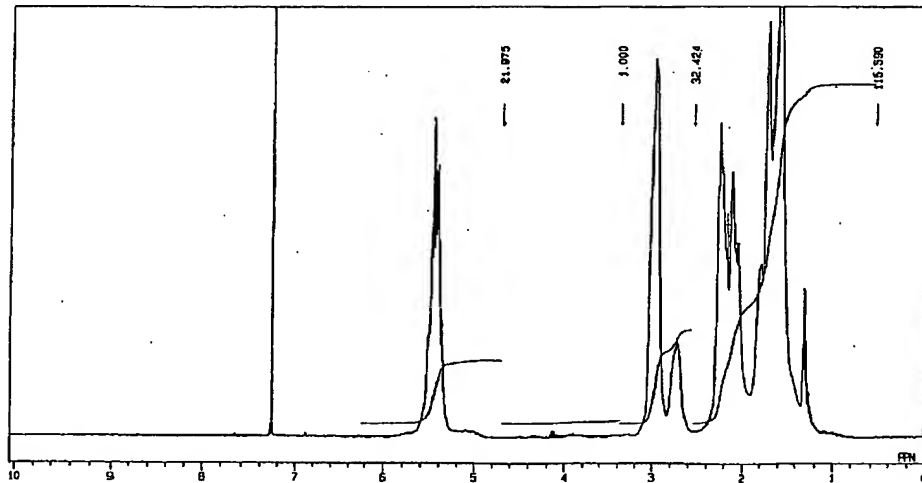
【図1】実施例1で得られたエポキシ化ポリブタジエンの¹H-NMRチャートである。

【図2】実施例2で得られたエポキシ化ポリブタジエンの¹H-NMRチャートである。

【図3】実施例3で得られたエポキシ化ポリブタジエンの¹H-NMRチャートである。

【図4】実施例4で得られたエポキシ化ポリブタジエンの¹H-NMRチャートである。

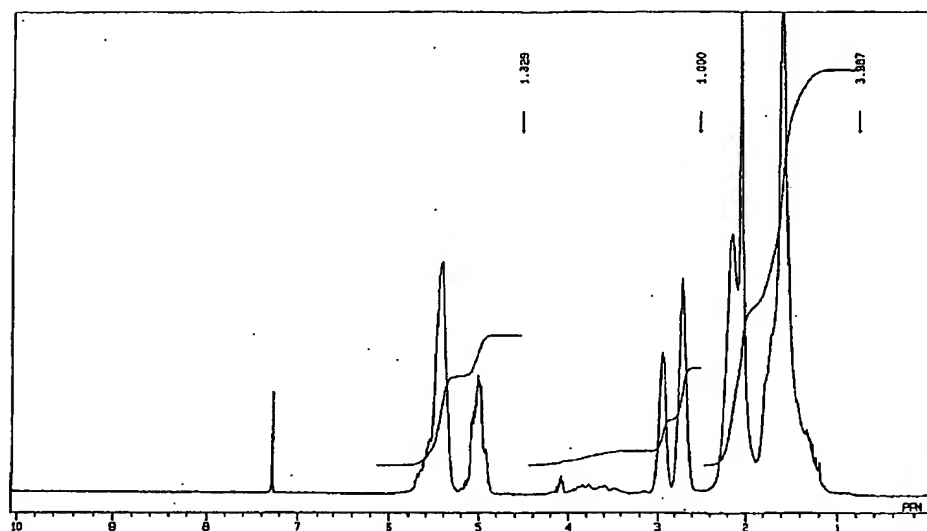
【図1】



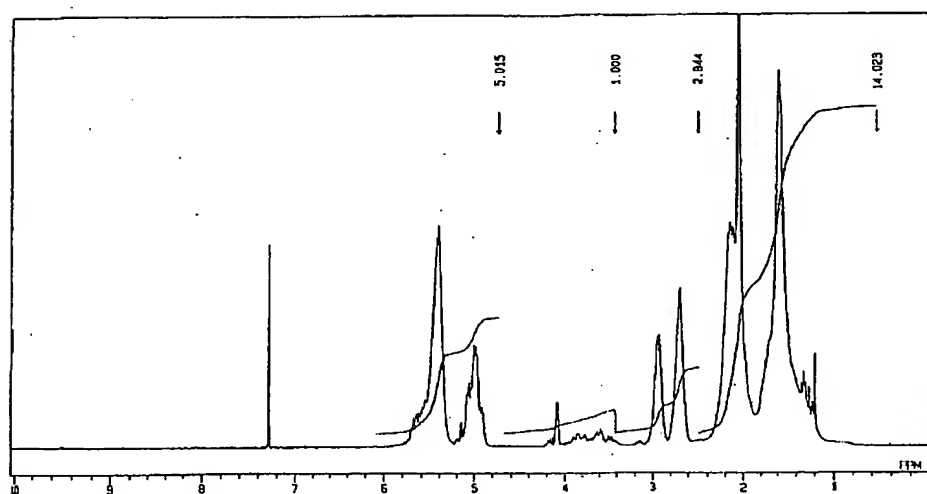
(8)

特開平10-77305

【図2】



【図3】



(9)

特開平10-77305

【図4】

